

日 本 国 特 許 庁

15.11.99

E2V

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年11月24日

REC'D 06 JAN 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第332951号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

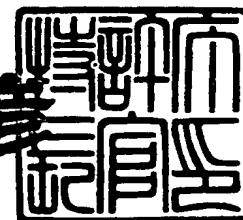
鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3087653

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK3943

【提出日】 平成10年11月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/00
C08L 67/00
C08K 3/00
C08K 9/02

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-B504

 【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-B306

 【氏名】 野間 智也

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

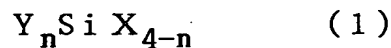
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、

(A) 水を含有する分散媒中で膨潤性ケイ酸塩とシラン系化合物を混合することによってシラン粘土複合体－水分散体を調製し、ここで、上記シラン系化合物が下記一般式 (1)



(式中、 n は 0～3 の整数、 Y は置換基を有していても良い炭素数 1～25 の炭化水素基、 X は加水分解性基または水酸基であり、 n または $4-n$ が 2 以上である場合、 n 個の Y または $4-n$ 個の X はそれぞれ同種でも異種でも良い) で表される事の特徴とする工程、

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体－水分散体を混合する工程、を包含するポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 (C) 熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を包含する請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚が 500 Å 以下である、請求項 1 または 2 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】 樹脂組成物中のシラン粘土複合体の最大層厚が 2000 Å 以下である、請求項 1、2 または 3 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比 (層長さ／層厚の比) が 10～300 であり、かつ $[N]$ 値が 30 以上であり、ここで $[N]$ 値が、樹脂組成物の面積 $100 \mu m^2$ 中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される、請求項 1 または 2 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 $[N]$ 値が 30 以上であり、ここで $[N]$ 値が、樹脂組成

物の面積 $100 \mu\text{m}^2$ 中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される、請求項 3 または 4 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 10～300 である、請求項 3 または 4 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械物性、電気的特性等に優れる為、繊維・フィルムとして多くの工業的用途に使用されているが、更に高い機械的特性や耐熱性が求められている。そのような目的から、様々な充填剤、例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの繊維状無機物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリンなどの粒子状無機物などの配合が行われている。上記無機物の配合によって機械的特性などは確かに改善されるものの、成形品の表面外観が損なわれ、比重が増加するなどの問題があった。また別の問題としては、射出成形時に繊維状無機物が配向することによって異方性が生じる問題もあった。

【0003】

こうした繊維状無機物や粒子状無機物の配合における欠点は、一般に、無機物の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられている。

【0004】

無機物の中でも層状ケイ酸塩を熱可塑性ポリエステル樹脂中に微分散化す

る試みとして、(1) シラン系化合物などの有機金属化合物で処理した層状粒子またはフィブリル状粒子の存在下で樹脂のモノマーを重合する方法（国際公開第95/06090号パンフレット（1995）、米国特許第5514734号明細書）、(2) 層電荷が0.2から1.0である層状無機充填剤をグリコール類で膨潤処理した後、熱可塑性ポリエステル樹脂を重合させる方法（特開平7-26123号公報）、(3) タルクとケイフッ化アルカリの特定比率の混合物を加熱処理して得られる無機化合物、例えば、膨潤性フッ素雲母等をグリコール類で膨潤処理した後、熱可塑性ポリエステル樹脂を重合させる方法（特開平7-268188号公報、特開平8-73710号公報）、(4) 有機オニウムイオンで変性した層状ケイ酸塩と相溶化剤の存在下で熱可塑性ポリエステル樹脂を重合する方法（特開平3-62846号公報）、(5) 熱可塑性ポリエステル樹脂の重合反応の任意の段階で膨潤性フッ素雲母およびプロトン酸を配合する方法（特開平8-120071号公報）、(6) 熱可塑性ポリエステル樹脂を直接重合で重合する際に平均粒径200nm以下の粒子を0.1～10重量%含有するスラリーをエステル化槽に連続添加する方法（特開平9-328538号公報）が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記(1)ではナイロン6系が開示されているが、ナイロン6系での方法を熱可塑性ポリエステル樹脂に直接適用することによって、層状ケイ酸塩を微分散化する事は困難であった。また、上記(2)から(6)の技術では微分散化が不十分であり、所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができなかった。

【0006】

上記問題を鑑み、本発明者らは国際公開第97/44343号パンフレット（1997）において、薄片状の膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入されて成るシラン粘土複合体およびビスヒドロキシアルキルテレフタレート等のジオール化合物を必須成分とするジオールスラリーを重合する事により、熱可塑性ポリエステル樹脂に層状粒子が微分散化し、機械的特性などが改善された

ポリエステル樹脂組成物の技術を開示した。しかしながら、上記ジオールスラリーの調製には多大の時間と労力を要し、コスト高の原因となる為に問題であり改善が望まれていた。本発明の目的はこのような従来の問題を解決することにある。

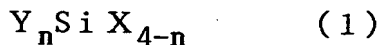
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、シラン粘土複合体と水を含むシラン粘土複合体－水分散体を用いたポリエステル樹脂組成物の製造方法である。

【0008】

本発明によれば、請求項1のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体を含むポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、(A) 水を含む分散媒中で膨潤性ケイ酸塩とシラン系化合物を混合することによってシラン粘土複合体－水分散体を調製し、ここで、上記シラン系化合物が下記一般式(1)



(式中、nは0～3の整数、Yは置換基を有していても良い炭素数1～25の炭化水素基、Xは加水分解性基または水酸基であり、nまたは4-nが2以上である場合、n個のYまたは4-n個のXはそれぞれ同種でも異種でも良い。)で表される事を特徴とする工程、(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂及び/又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体－水分散体を混合する工程、を包含する。

【0009】

請求項2に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、請求項1のポリエステル樹脂組成物の製造方法において、(C) 熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を包含する。

【0010】

請求項3に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、請求項1または2のポリエステル樹脂組成物の製造方法において、得られる樹脂組成物中のシラ

ン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下である。

【0011】

請求項4に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、請求項1、2または3のポリエステル樹脂組成物の製造方法において、得られる樹脂組成物中のシラン粘土複合体の最大層厚が2000 Å以下である。

【0012】

請求項5に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、請求項1または2のポリエステル樹脂組成物の製造方法において、得られる樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300であり、かつ[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ 中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される。

【0013】

請求項6に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、請求項3または4のポリエステル樹脂組成物の製造方法において、得られる樹脂組成物中で[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ 中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される。

【0014】

請求項7に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、請求項3または4のポリエステル樹脂組成物の製造方法において、得られる樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である。

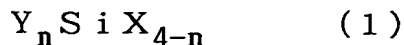
【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程（A）として、シラン粘土複合体と水を含むシラン粘土複合体－水分散体を調製する工程を行い得る。

【0016】

上記のシラン粘土複合体とは、膨潤性ケイ酸塩に下記一般式 (1)



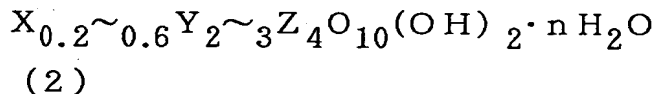
(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい)で表されるシラン系化合物が導入されているものである。

【0017】

上記の膨潤性ケイ酸塩は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

【0018】

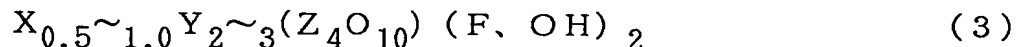
前記のスメクタイト族粘土は下記一般式 (2)



(ただし、 X は K 、 Na 、 $1/2 Ca$ 、及び $1/2 Mg$ から成る群より選ばれる1種以上であり、 Y は Mg 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Li 、 Al 、及び Cr から成る群より選ばれる1種以上であり、 Z は Si 、及び Al から成る群より選ばれる1種以上である。尚、 $H_2 O$ は層間イオンと結合している水分子を表すが、 n は層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10～17 Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000 Å～100000 Åである。

【0019】

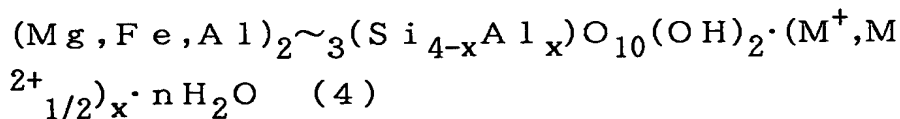
また、前記の膨潤性雲母は下記一般式 (3)



(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000Åである。

【0020】

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(4)



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x=0.6\sim0.9$ 、 $n=3.5\sim5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での平均粒径は約1000~5000000Åである。

【0021】

膨潤性ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

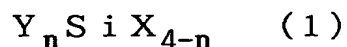
【0022】

膨潤性ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび

層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0023】

膨潤性ケイ酸塩に導入されるシラン系化合物とは、通常一般に用いられる任意のものが使用され得、下記一般式(1)



で表されるものである。一般式(1)中の n は0～3の整数であり、 Y は、置換基を有していても良い炭素数1～25の炭化水素基である。炭素数1～25の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。 X は加水分解性基および(または)水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される1種以上である。一般式(1)中、 n または $4-n$ が2以上の場合、 n 個の Y または $4-n$ 個の X はそれぞれ同種でも異種でも良い。

【0024】

尚、本明細書において炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖(すなわち側鎖を有する)の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基

、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0025】

上記一般式(1)において、Yが炭素数1～25の炭化水素基である場合の例としては、デシルトリメトキシシランの様に直鎖長鎖アルキル基を有するもの、メチルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの様に側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリエトキシシランの様にフェニル基を有するもの、3-β-ナフチルプロピルトリメトキシシランの様にナフチル基を有するもの、及びp-ビニルベンジルトリメトキシシランの様にアラルキル基を有するものが挙げられる。

Yが炭素数1～25の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、及びビニルトリアセトキシシランが挙げられる。

Yがエステル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

Yがエーテル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、γ-ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン、及び2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。

Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

Yがアミノ基で置換されている基である場合の例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、及びγ-アニリノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、γ-ユレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

Yがハロゲン原子で置換されている基である場合の例としては、γ-クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

Yがスルホニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、γ-フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

Yがスルフィニル

基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロソプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -シアノエチルトリエトキシシランおよび γ -シアノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランが挙げられる。前記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基(SiOH)の形であり得る。上記のシラン系化合物の置換体、または誘導体もまた使用し得る。これらのシラン系化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。

【0026】

シラン系化合物を膨潤性ケイ酸塩に導入してシラン粘土複合体-水分散体を調整する方法は、水中で、または水及び下記の極性溶媒の混合溶媒中で膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を拡大し、上記のシラン系化合物を添加して攪拌することにより行われ得る。その様な方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などを挙げることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0027】

上記の極性溶媒とは水と任意の割合で相溶する極性溶媒を意図する。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドン等が挙げられる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0028】

膨潤性ケイ酸へのシラン系化合物の導入は、底面間隔が拡大した膨潤性ケイ酸塩の表面に存在する水酸基と、シラン系化合物の加水分解性基および（または）水酸基とが反応する事によって、膨潤性ケイ酸塩のにシラン系化合物が導入され得る。

【0029】

膨潤性ケイ酸塩中に導入されたシラン系化合物がさらに水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、あるいはビニル基などの様な反応活性な官能基を有している場合、この様な反応活性基と反応できる化合物を更に添加して、この化合物をこの反応活性基と反応させることも可能である。この様にして膨潤性ケイ酸塩に導入されたシラン系化合物の官能基鎖の鎖長を長くしたり、極性を変えることができる。この場合、添加される化合物としては上記のシラン系化合物自体も用いられ得るが、それらに限定されることなく、目的に応じて任意の化合物が用いられ得、例えば、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、及び水酸基含有化合物等が挙げられる。

【0030】

反応は室温で十分に進行するが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるシラン系化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満で有れば任意に設定されうる。

【0031】

シラン系化合物の使用量は、シラン粘土複合体－水分散体におけるシラン粘土複合体の分散性、シラン粘土複合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性、ポリエステル樹脂組成物中での分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のシラン系化合物を併用し得る。従って、シラン系化合物の添加量は一概に数値で限定されるものではないが、膨潤性ケイ酸塩 100 重量部に対して、0.1 から 200 重量部であり、好ましくは 0.2 から 180 重量部であり、より好ましくは 0.3 から 160 重量部であり、更に好ましくは 0.4 から 140 重量部であり、特に好ましくは 0.5 から 120 重量部である。シラン系化合物の量が 0.1 重量部未満であると得られるシラン粘土複合体の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、200 重量部以上では効果が変わらないので、200 重量部より多く添加する必要はない。

【0032】

上記のようにして得られるシラン粘土複合体の底面間隔は、導入されたシラン系化合物の存在により、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて拡大し得る。例えば、分散媒中に分散されて底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩は、シラン系化合物を導入しない場合、分散媒を除去すると再び層同士が凝集した状態に戻るが、本発明によれば、底面間隔を拡大した後にシラン系化合物を導入することによって、分散媒を除去した後も、得られるシラン粘土複合体は層同士が凝集することなく底面間隔が拡大された状態で存在し得る。シラン粘土複合体の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、1.3 倍以上、好ましくは 1.5 倍以上、更に好ましくは 1.7 倍以上、特に好ましくは 2 倍以上拡大している。このように、シラン系化合物が導入されることにより、および底面間隔が拡大されることにより、シラン粘土複合体と樹脂との親和性を高めることができる。

【0033】

ここで、シラン系化合物が膨潤性ケイ酸塩に導入された事は種々の方法で確認し得る。確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0034】

まず、テトラヒドロフランやクロロホルムなどの有機溶剤を用いてシラン粘土複合体を洗浄する事によって、単に吸着しているシラン系化合物を洗浄し除去する。洗浄後のシラン粘土複合体を乳鉢などで粉体状にしたのち十分に乾燥する。次いで、シラン粘土複合体を粉末状の臭化カリウム (KBr) 等のような窓材質と所定の比率で十分に混合して加圧錠剤化し、フーリエ変換 (FT) -IRを用い、透過法等により、シラン系化合物に由来する吸収帯を測定する。より正確に測定することが所望される場合、あるいは導入されたシラン系化合物量が少ない場合には、十分に乾燥した粉末状のシラン粘土複合体をそのまま拡散反射法 (DRIFT) で測定することが望ましい。

【0035】

また、シラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケイ酸塩よりも拡大している事は、種々の方法で確認し得る。確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0036】

すなわち、上記と同様にして、吸着しているシラン系化合物を有機溶媒で洗浄してシラン粘土複合体から除去し、乾燥した後に、小角X線回折法 (SAXS) などで確認し得る。この方法では、粉末状のシラン粘土複合体の (001) 面に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、Braggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。同様に初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を測定し、この両者を比較することにより底面間隔の拡大を確認し得る。

【0037】

前記のように、有機溶剤で洗浄した後に、添加したシラン系化合物に由来する吸収帯がFT-IR等で観測され、かつ底面間隔が原料の膨潤性ケイ酸塩よりも拡大していることをSAXS等で測定することにより、シラン粘土複合体が生成していることが判る。

【0038】

上記の方法でシラン粘土複合体-水分散体を調製する事によって膨潤性ケイ酸塩の初期の積層・凝集構造は消失し、層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤

状態に成る。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。すなわち、シラン粘土複合体－水分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔は、初期の底面間隔の3倍以上であり、好ましくは4倍以上であり、更に好ましくは5倍以上である。底面間隔が3倍未満であると、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物においてシラン粘土複合体が効率的に微分散しない傾向がある。ここで、本明細書において、初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。

【0039】

底面間隔は小角X線回折法（SAXS）などで求めることが出来る。すなわち、シラン粘土複合体－水分散体中のシラン粘土複合体に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

【0040】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程（B）として、熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体－水分散体を混合する工程を行い得る。

【0041】

ここで、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

【0042】

熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分を意図する。

【0043】

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、4，4'-ビフェニル

ジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0044】

上記酸成分の中では、得られる熱可塑性ポリエステルの結晶性や強度、弾性率の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0045】

また、上記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールやを使用し得る。また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、熱可塑性ポリエステルの弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

【0046】

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の強度、弾性率等の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

【0047】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態においてシラン粘土複合体を含むシラン粘土複合体-水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。シラン粘土複合体-水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは0.30 (dl/g) 以下である。

【0048】

尚、対数粘度が上記の範囲内であれば、熔融状態のポリエステル低重合度体には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体からなる群から選択される1種または2種以上を新たに添加しても差し支えない。

【0049】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体を得る方法としては、例えば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、150℃付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で

溶融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが挙げられる。この場合、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。熱可塑性ポリエステルの解重合に用いられるジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステルの重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコール等の1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステルの解重合によって得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

【0050】

また、上記の熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、ジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものと及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。前記ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-

ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0051】

熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した固有粘度が0.4～2.0（dl／g）のものが望ましい。固有粘度が0.4（dl／g）未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐衝撃性が低く、また、2.0（dl／g）より大きい場合は熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0052】

シラン粘土複合体－水分散体と熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとの混合方法は特に限定されない。その様な方法としては、例えば、押出機や重合反応機などを用いて熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを熔融状態及び／又は溶液とし、次いで液体添加装置などを用いてシラン粘土複合体－水分散体を添加・混合・脱気する方法などが挙げられる。重合性プレポリマーを用いた場合あるいは熱可塑性ポリエステル樹脂のみを用いても加水分解などで樹脂の分子量が低下した場合など、必要に応じて後述する工程（C）により、樹脂を高分子量化する工程を行い得る。

【0053】

混合する時期は特に限定されず任意の段階で混合し得る。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内等）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時（重合槽内等）、あるいは高分子量化された後等に添加混合することができる。混合の速度は、例えば、熔融状態または溶液にした熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとシラン粘土複合体－水分散体を一括混合する方法や、シラン粘土複合体－水分散体を連続的に添加する方法が挙げられる。連続的に添加する場合、シラン粘土複合体－水分散体の添加速度は特に限定されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プ

レポリマー 100 重量部に対して、シラン粘土複合体-水分散体を 0.01 ~ 10.0 重量部/分、好ましくは 0.03 ~ 8.0 重量部/分、より好ましくは 0.05 ~ 6.0 重量部/分で連続的に添加する。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂及び/又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好ましくは 80℃ ~ 280℃ であり、より好ましくは 80℃ ~ 250℃ であり、更に好ましくは 80℃ ~ 200℃ である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは 100℃ 以下であり、より好ましくは 80℃ 以下であり、更に好ましくは 50℃ 以下である。

【0054】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法では必要に応じ、工程 (C) として、前記熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマー及び/又は分子量が低下した熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程を行い得る。高分子量化する方法は特に限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、熔融重縮合法あるいは固相重縮合法が挙げられる。

【0055】

樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、熔融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、熔融重縮合反応あるいは固相重合を続けて行う事により得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコラート等の 1 種または 2 種以上を添加して使用する。

【0056】

高分子量化後の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン (5/5 重量比) 混合溶媒を用いて、25℃ で測定した対数粘度が 0.3 ~ 2.0 (dl/g) であり、好ましくは 0.35 ~ 2.0 (dl/g) であり、より好ましくは 0.37 ~ 2.0 (dl/g) であり、更に好ましくは 0.40 ~ 1.8 (dl/g) なるように調整される。対数粘度が 0.3 (dl/g) 未満であると

機械的特性が低く、また $2.0 (dl/g)$ より大きいと熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0057】

以上、本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法、すなわち工程（A）、工程（B）、工程（C）を行うことによって、機械的特性、耐熱性、寸法安定性、表面外観が優れるポリエステル樹脂組成物を、短時間で製造することができる。

【0058】

本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性、耐熱性、寸法安定性、表面外観が優れる理由は、樹脂組成物中でシラン粘土複合体の層同士が劈開して互いに独立して細分化するので、非常に細かく互いに独立した薄板状粒子が分散し、その数が著しく増大しているためである。この様な薄板状のシラン粘土複合体の分散状態は以下に述べる平均層厚、最大層厚、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）および分散粒子数 $[N]$ 値で表現され得る。

【0059】

まず、平均層厚を、薄板状で分散したシラン粘土複合体の層厚みの数平均値であると定義すると、ポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚の上限値は 500 \AA 以下であり、好ましくは 450 \AA 以下であり、より好ましくは 400 \AA 以下である。平均層厚が 500 \AA より大きいと、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性、耐熱性、寸法安定性への改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、 10 \AA より大きく、好ましくは 30 \AA より大きく、より好ましくは 50 \AA より大きい。

【0060】

また、最大層厚を、ポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散したシラン粘土複合体の層厚みの最大値であると定義すると、シラン粘土複合体の最大層厚の上限値は、 2000 \AA 以下であり、好ましくは 1800 \AA 以下であり、より好ましくは 1500 \AA 以下である。最大層厚が 2000 \AA より大きいと、得られるポリエステル樹脂組成物の表面性が損なわれる場合がある。シラン粘土複合体の最大層厚の下限値は特に限定されないが、 10 \AA より大きく、好ましく

は50Åより大きく、より好ましくは100Åより大きい。

【0061】

また、平均アスペクト比を、樹脂中に分散したシラン粘土複合体の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すると、ポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。平均アスペクト比が10未満であると、得られるポリエステル樹脂組成物の弾性率や寸法安定性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0062】

また、分散粒子数[N]値を、ポリエステル樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ における、シラン粘土複合体の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、ポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の[N]値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を、用いたシラン粘土複合体の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いたシラン粘土複合体の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0063】

層厚および層長さは、ポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めること

ができる。

【0064】

すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5~2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μ m~100 μ m厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4~10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。

測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上のシラン粘土複合体を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0065】

シラン粘土複合体の分散状態は、工程(A)ではシラン系化合物の量、処理条件(時間、温度、攪拌力)、極性溶媒を用いる場合は極性溶媒の種類、比率、攪拌条件等によって、工程(B)では重合性プレポリマーの種類や分子量およびシラン粘土複合体-水分散体の添加速度等によって制御され得る。

【0066】

すなわち工程(A)で、例えば、膨潤性ケイ酸塩を分散させる際の攪拌力や剪断力が一定であり、分散媒として水と極性溶媒を用いる場合、極性溶媒の種類、混合比率および混合の順番に伴い膨潤性ケイ酸塩の膨潤・劈開の状態は変化する。例えば、膨潤性ケイ酸塩としてモンモリロナイトを用いた場合、分散媒として水のみを用いると、モンモリロナイトがほぼ単位層に近い状態にまで膨潤・劈開する。その状態でアミノ基、メルカプト基またはニトリル基等の極性が高い基を有するシラン系化合物を導入すると、シラン粘土複合体がほぼ単位層に近い状態にまで膨潤・劈開したシラン粘土複合体-水分散体が調製される。それらの状態を保持するように工程(B)、(C)を行う事によって分散状態を制御し得る。一方、エタノール、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)やN-メチルピロリドン(NMP)等の極性溶媒と水との混合溶媒を分散媒とした場合や、該極性溶媒にモンモリロナイトを分散

させ次いで水を加える等した場合は、約数枚～約百数十枚程度の単位層が積層した状態になる。その状態でシラン系化合物を導入すると、ほぼ数枚～約百数十枚分の厚みを有するシラン粘土複合体を含有するシラン粘土複合体－水分散体が調製される。それらの状態を保持するように、工程（B）、（C）を行う事によって分散状態を制御し得る。

【0067】

本発明の製造方法から得られるポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン－スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。

【0068】

また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

【0069】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明で得られるポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いら

れる。

【0070】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0071】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

- ・ポリエチレンテレフタレート：鐘紡（株）のPBK2、対数粘度（ η_{inh} ） $=0.63$ （ dl/g ）を用いた（以降、PETと称す）。
- ・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル（株）のNISSO-BHETを用いた（以降、BHETと称す）。
- ・テレフタル酸ジメチル：和光純薬（株）の和光特級を用いた（以降、DMTと称す）。
- ・エチレングリコール：日本触媒（株）のモノエチレングリコールを用いた（以降、EGと称す）。
- ・1,4-ブタンジオール：東ソー（株）の1,4-ブタンジオールを用いた（以降、1,4-BDと称す）。
- ・メタノール：和光純薬（株）の和光特級を用いた（以降、MeOHと称す）。
- ・モンモリロナイト：山形県産の天然モンモリロナイト（底面間隔 $=13\text{\AA}$ ）を用いた。
- ・膨潤性雲母：タルク 25.4 g とケイフッ化ナトリウム 4.7 g の微粉碎物を混合し、 800°C で加熱処理したものを用いた（底面間隔 $=12\text{\AA}$ ）。
- ・ γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）のA-1120を用いた（以降、A1120と称す）。
- ・ γ -(ポリオキシエチレン)プロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）のA-1230を用いた（以降、A1230と称す）。

・ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）の A-174 を用いた（以降、A174 と称す）。

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

（FT-IR）

シラン粘土複合体 1.0 g をテトラヒドロフラン（THF）50 ml に添加し、24 時間攪拌して吸着しているシラン系化合物を洗浄・除去した後、遠心分離を行い上澄みを分離した。この洗浄操作を 3 回繰り返した。洗浄後、十分に乾燥したシラン粘土複合体約 1 mg と KBr 粉末約 200 mg とを乳鉢を用いて十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用の KBr ディスクを作製した。ついで赤外分光器（島津製作所（株）製、8100M）を用いて透過法で測定した。検出器は液体窒素で冷却した MCT 検出器を用い、分解能は 4 cm^{-1} 、スキャン回数は 100 回とした。

（分散状態の測定）

厚み 50～100 μm の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子 JEM-1200EX）を用い、加速電圧 80 kV で倍率 4 万～100 万倍でシラン粘土複合体の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、100 個以上の分散粒子が存在する領域を選択し、粒子数（[N] 値）、層厚および層長を、目盛り付きの定規を用いた手計測または、必要に応じてインタークエスト社の画像解析装置 P I A S III を用いて処理する事により測定した。

平均アスペクト比は個々のシラン粘土複合体の層長と層厚の比の数平均値とした。

[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM 像上で、選択した領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を求める。これとは別に、シラン粘土複合体に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100\text{ }\mu\text{m}^2$ に換算した値を [N] 値とした。

【0072】

平均層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の数平均値、最大層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の中で最大の値とした。

【0073】

分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のまま分散粒子の状態を測定した。

【0074】

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

（小角X線回折法（SAXS）による底面間隔の測定）

X線発生装置（理学電機（株）製、RU-200B）を用い、ターゲットCuK α 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta = 0.2 \sim 16.0^\circ$ 、ステップ角 $= 0.02^\circ$ の測定条件で底面間隔を測定した。

【0075】

底面間隔は、小角X線回折ピーク角値をBraggの式に代入して算出した。ただし、小角X線ピーク角値の確認が困難である場合は、層が十分に劈開して結晶性が実質的に消失したかあるいは、ピーク角値がおおよそ 0.8° 以下である為に確認が困難であるとみなし、底面間隔の評価結果としては $>100 \text{ \AA}$ とした。

（荷重たわみ温度）

ポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した。型締圧75tの射出成形機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、樹脂温度250～280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約 $10 \times 100 \times 6 \text{ mm}$ の試験片を作製した。得られた試験片の荷重たわみ温度を、ASTMD-648に従って測定した。

（曲げ特性）

荷重たわみ温度の場合と同様にして作製した試験片の曲げ強度および曲げ弾

性率を、ASTMD-790に従って測定した。

(反り)

ポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した後、型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、金型温度50℃、樹脂温度250~280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等を用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

(中心線粗さ)

上記のダンベル状試験片を用い、東京精密(株)製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。

(製造時間)

製造開始を、工程(A)でシラン粘土複合体-水分散体を調製しはじめた時点とし、製造終了を、PET系では対数粘度が0.60に達するまで、PBT系では0.80に達した時点とし、要した時間を計測して製造時間とした。

(対数粘度)

得られたポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、4時間)した後、約100mgを精秤して、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(1/1、重量比)混合溶媒20mlを加えて120℃で溶解した。ウペローデ型粘度計を用いて、PET系に関しては測定温度25℃、PBT系に関しては測定温度20℃にて、自動粘度測定装置(ラウダ社製、ビスコタイマー)を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度(η_{inh})を求めた。

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t/t_0) \} / C$$

(ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度(g/dl))

(灰分率)

シラン粘土複合体に由来する、ポリエステル樹脂組成物の灰分率は、JIS K7052に準じて測定した。

【0076】

(実施例1)

工程(A)

3500gのイオン交換水に150gのモンモリロナイトを加え、日本精機(株)製の湿式ミルを用いて5000rpm、5分間攪拌して混合した。その後、10gのA1120を加えてから更に、表1に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含むシラン粘土複合体-水分散体を調製した。(なお、シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものをSAXSにより底面間隔を測定し、およびTHFで洗浄したもののFT-IRによりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果は表1に示した。実施例2~10も同様)

工程(B)

重合機に2500gのDMT、1600gのEG、7.5gのヒンダードフェノール系安定剤(旭電化(株)製アデカスタブAO60、以降AO60と称す)および0.60gのチタンテトラブトキサイド($Ti(OBu)_4$)を投入し、反応温度約140~190℃で約3時間攪拌して、DMTとEGをエステル交換させる事により、PETの低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は0.06(d1/g)であった。

【0077】

系を180rpmで攪拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約1600g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程(C)

シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を240℃にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約70~80%が系外に流出したことを確認した後、0.8gの三酸化アンチモン(Sb_2O_3)を投入し、更に280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5~5.0torr)して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表2に示した。

【0078】

(実施例2)

工程(A)

1000gのイオン交換水と1000gのMeOHの混合溶媒と150gのモンモリロナイトを高速攪拌機ホモジナイザー(日本精機(株))を用いて、5000rpm、10分攪拌・混合した。ついで1500gのイオン交換水を加えて、湿式ミル(日本精機(株))を用いて、更に5000rpm、15分間攪拌した。その後、10gのA1120を加えてから更に、表1に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示した。

【0079】

(実施例3)

工程(A)

イオン交換水2000gと150gの膨潤性雲母を湿式ミル(日本精機(株))を用いて5000rpm、15分間攪拌した。その後、16gのA1120を加えてから更に、表1に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示した。

【0080】

(実施例4)

工程(A)

A1120の代わりに15gのA1230(予めpH3で処理した)を加えた以外は実施例1と同様に行った。

【0081】

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示した。

【0082】

(実施例5)

A1120の代わりに18gのA174（予めpH3で処理した）を加えた以外は実施例1と同様に行った。

【0083】

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示した。

【0084】

(比較例1)

150gのモンモリロナイトに10gのA1120をスプレーを用いて直接噴霧し、1時間混合する事によってモンモリロナイトをシラン処理した。シラン処理モンモリロナイトの底面間隔は13Åであり、THFで洗浄した後、FT-IRにより測定した結果、1級アミノ基、2級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

【0085】

実施例1と同様の方法でDMTとEGをエステル交換させた。次いで180rpmで攪拌しながら上記のシラン処理モンモリロナイトを徐々に添加した後、0.60gの Sb_2O_3 を添加し、反応温度270~280℃、減圧下（0.8~5.0torr）溶融重縮合を行い、評価した。結果を表2に示した。

【0086】

(比較例2)

実施例1と同様の方法でシラン粘土複合体-水分散体を調製した。次いで1500gのEGを加えて十分に混合し、温度約100~150℃で約9時間攪拌を行い水を蒸発除去する事によって、シラン粘土複合体およびEGを含む分散体を調製した。

【0087】

上記分散体を用いて、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示した。

【0088】

(実施例 6)

工程 (A)

実施例 1 と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B)

重合機に 3300 g の B H E T を投入し、乾燥窒素気流下、150℃で撹拌しながら溶融させた。次いで 180 r p m で撹拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加する事によって、B H E T とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約 1600 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を 240℃にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約 70~80% が系外に流出したことを確認した後、7.5 g の A O 6 0 および 0.8 g の $S b_2O_3$ を投入し、更に 280℃に昇温した。昇温後、減圧 (0.5~5.0 t o r r) して溶融重縮合を行った。

【0089】

上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表 3 に示した。

【0090】

(比較例 3)

比較例 2 と同様の方法でシラン粘土複合体および E G を含む分散体を調製した。

【0091】

上記分散体を用いて、実施例 6 と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表 3 に示した。

【0092】

(実施例 7)

工程 (A)

実施例 1 と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B)

重合機に、2500 g の PET、600 g の EG、7.5 g の AO60 を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度 180~240℃ で約 1 時間 30 分攪拌して過剰の EG を流出させながら PET の解重合を行うことにより PET の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.10 (dl/g) であった。低重合度体を 190~210℃ に保ち、100~180 rpm で攪拌しながら、シラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約 800 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約 70~80% が系外に流出したことを確認したのち 280℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.5~5.0 torr) して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果は表 4 に示した。

【0093】

(比較例 4)

比較例 2 と同様の方法でシラン粘土複合体および EG を含む分散体を調製した。

【0094】

上記分散体を用いて、実施例 7 と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表 4 に示した。

【0095】

(実施例 8)

工程 (A)

実施例 1 と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B)

重合機に 2200 g の DMT、1500 g の 1,4-BD、7.5 g の AO

60および0.60gの $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約140~180℃で約3時間攪拌して、DMTと1, 4-BDをエステル交換させる事により、PBTの低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は0.08 (dl/g)であった。

【0096】

系を180rpmで攪拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約1600g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を250℃にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約70~80%が系外に流出したことを確認した後、更に270℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5~5.0 torr)して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果は表5に示した。

【0097】

(実施例9)

工程 (A)

実施例5と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

【0098】

工程 (B) および (C) は実施例8と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表5に示した。

【0099】

(比較例5)

実施例8と同様の方法でDMTと1, 4-BDをエステル交換させた。次いで180rpmで攪拌しながら、比較例1と同様の方法で調製したシラン処理モンモリロナイトを徐々に添加した後、反応温度270℃、減圧下(0.8~5.0 torr) 熔融重縮合を行い、評価した。結果を表5に示した。

【0100】

(比較例6)

E Gの代わりに1500gの1, 4-BDを用いた以外は比較例2と同様の方法でシラン粘土複合体および1, 4-BDを含む分散体を調製した。

【0101】

実施例8と同様の方法で上記分散体を添加し、重合した。結果は表5に示した。

【0102】

(実施例10)

工程(A)は実施例1と同様である。

工程(B)

横型2軸重合機内に2500gのPETおよび7.5gのAO60を投入し、温度280℃でPETを溶融させた。溶融後、樹脂温度230~240℃で、シラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加する事によって、溶融状態のPETとシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約1600g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。そのまま混合を30分続けた。

工程(C)

混合後、得られたポリエステル樹脂組成物の対数粘度を測定したところ0.52(d1/g)に下がっていたので、温度190~210℃、真空度0.5~5torrで1.5時間固相重合する事により高分子量化した。

【0103】

(比較例7)

工程(A)は比較例2と同様である。

工程(B)

実施例10と同様の方法でPETと分散体を混合した。

工程(C)

混合後、得られたポリエステル樹脂組成物の対数粘度を測定したところ0.11(d1/g)に下がっていたので、温度190~210℃、真空度0.5~5torrで13時間固相重合する事により高分子量化した。

【0104】

(比較例8)

重合機に2500gのDMT、1600gのEG、7.5gのAO60および0.60gの $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約150～190℃で約3時間攪拌してDMTとEGをエステル交換させた。その後、0.60gの Sb_2O_3 を添加し、反応温度270～280℃、減圧下(0.8～5.0 torr)溶融重縮合を行い、PET樹脂を得、評価した。結果は表7に示した。

【0105】

(比較例9)

重合機に2200gのDMT、1500gの1,4-BD、7.5gのAO60、0.60gの $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約140～180℃で約3時間攪拌してDMTと1,4-BDをエステル交換させた。その後、反応温度250～270℃で、減圧下(0.8～5.0 torr)溶融重縮合を行いPBT樹脂を得た。結果は表7に示した。

【0106】

【発明の効果】

以上、詳述したように、本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法、すなわち、(A)水を含む分散媒中で膨潤性ケイ酸塩とシラン系化合物を混合することによってシラン粘土複合体-水分散体を調製する工程、(B)熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体-水分散体を混合する工程および必要に応じて(C)熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を包含する方法によって、表面性を損なうことなく、機械的特性や耐熱性、寸法安定性が改善されたポリエステル樹脂組成物を短時間で製造することができる。

【0107】

原料である膨潤性ケイ酸塩が凝集粒子であったのに対して、上記ポリエステル樹脂組成物中では、シラン粘土複合体の単位層は分離劈開し、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化する。その結果、平均層厚が500Å以下、あるいは最大層厚が2000Å以下、または平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300であり、面積 $100\mu m^2$ 中に存在するシラン粘土複合体微粒子の単位比率当たりの粒子数が30以上になる。

【0108】

更に、上記のシラン粘土複合体の分散状態は、本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法のうち、工程（A）及び／又は工程（B）によって制御され得る。

【0109】

【表1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
イオン交換水 MeOH モンモリロナイト 膨潤性雲母 A1120 A1230 A174	g	3500	2500	2000	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
			1000								
		150	150		150	150	150	150	150	150	150
				150							
		10	10	15			10	10	10		10
					15						
						18					18
攪拌条件:回転数		rpm	5000	6000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	6000
攪拌条件:時間		hr	0.75	0.75	1.00	0.75	1.00	0.75	0.75	1.00	1.00
単離した粘土複合体の底面間隔		Å	26	19	23	24	21	26	26	21	26
FT-IRで測定された官能基			1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基 カルボニル基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基	メチル基 ビニル基 カルボニル基	1級7ミ/基 2級7ミ/基 エチレン基

【0110】

【表2】

			実施例					比較例	
			1	2	3	4	5	1	2
工程	イオン交換水		3500	2500	2000	3500	3500		3500
(A)	MeOH	g		1000					
	モンリライト		150	150		150	150	150	150
	膨潤性雲母				150				
	A1120		10	10	16			10	10
	A1230					15			
	A174						18		
	EG								1500
工程	重合性プレポリマー	(*)1	○	○	○	○	○	○	○
(B)	粘土分散体の添加速度	g/時間	1600	1600	1600	1600	1600	—	1600
工程(C)			熔融重合						
灰分率	wt%		5.3	5.4	5.6	5.4	5.4	5.5	5.4
平均層厚	A		125	321	258	168	210	3.2万(*2)	135
最大層厚	A		410	980	775	467	560	90万(*3)	450
分散粒子数	/wt%・100 μ^2		108	54	71	103	85	1	100
アスペクト比			148	67	75	116	98	1.5(*4)	145
製造時間	工程(A)	hr	0.83	1.08	1.25	0.83	1.08	1.00	10.15
	工程(B)		4.90	4.90	4.25	4.90	4.90	3.35	4.10
	工程(C)		2.50	2.40	2.50	2.40	2.40	2.50	2.50
	合計		8.23	8.38	8.00	8.13	8.38	6.85	16.75
曲げ強度	MPa		135	100	110	132	105	97	130
曲げ弾性率	MPa		5750	5010	5250	5680	5280	3160	5650
HDT	℃		215	195	203	214	205	135	214
反り	mm		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	成形不可	<0.1
表面外観(中心線粗さ)	μm		0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.806	0.04

(*)1) 重合性プレポリマー : 2500gのDMTと1600gのEGをエステル交換反応して得られたもの

(*)2) : 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*)3) : 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*)4) : 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

【0111】

【表3】

			実施例	比較例
			6	3
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500
	モンモリロナイト		150	150
	A1120		10	10
	EG			1500
工程 (B)	重合性フッポリマー	(※1)	○	○
	粘土分散体の 添加速度	g/時間	1600	1600
工程(C)			熔融重縮合	
灰分率		wt%	5.3	5.4
平均層厚		Å	110	135
最大層厚		Å	385	450
分散粒子数		/wt%・100μ ²	120	100
アスペクト比			158	145
製造時間	工程(A)	hr	0.83	10.15
	工程(B)		2.15	1.35
	工程(C)		2.5	2.5
	合計		5.48	14.00
曲げ強度		MPa	134	130
曲げ弾性率		MPa	5860	5800
HDT		℃	215	214
反り		mm	<0.1	<0.1
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.04	0.04

(*1)重合性フッポリマー :ビスヒドロキシエチルテレフレート

【0112】

【表4】

			実施例	比較例
			7	4
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500
	モンモリロナイト		150	150
	A1120		10	10
	EG			1500
工程 (B)	重合性プレホリマー	(*)	○	○
	粘土分散体の 添加速度	g/時間	1600	1600
工程(C)			溶融重縮合	
灰分率		wt%	5.3	5.4
平均層厚		Å	130	135
最大層厚		Å	450	460
分散粒子数		/wt%・100μ ²	100	100
アスペクト比			135	135
製造時間	工程(A)	hr	0.83	10.15
	工程(B)		3.30	2.50
	工程(C)		2.50	2.50
	合計		6.63	15.15
曲げ強度		MPa	124	120
曲げ弾性率		MPa	5560	5460
HDT		℃	215	214
反り		mm	<0.1	<0.1
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.04	0.04

(*)重合性プレホリマー : 2500gのPETを600gのEGで解重合したもの

【0113】

【表5】

			実施例		比較例	
			8	9	5	6
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500		3500
	モンリロナイト		150	150	150	150
	A1120		10		10	10
	A174			18		
	1,4-BD					1500
工程 (B)	重合性プレポリマー	(*1)	○	○	○	○
	粘土分散体の 添加速度	g/時間	1600	1600	—	1600
工程(C)			溶融重合			
灰分率		wt%	5.3	5.4	5.5	5.4
平均層厚		Å	128	220	3.1万(*2)	135
最大層厚		Å	410	570	90万(*3)	450
分散粒子数		/wt%・100 μ^2	112	80	1	100
アスペクト比			156	95	1.5(*4)	145
製造時間	工程(A)	hr	0.83	1.08	1.00	9.10
	工程(B)		4.90	4.90	3.35	4.10
	工程(C)		2.50	2.40	2.50	2.50
	合計		8.23	8.38	6.85	15.70
曲げ強度		MPa	125	110	86	124
曲げ弾性率		MPa	4010	3880	2650	3990
HDT		°C	198	195	162	197
反り		mm	<0.1	<0.1	10.5	<0.1
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.04	0.06	0.821	0.04

(*1) 重合性プレポリマー : 2200gのDMTと1500gの1,4-BDをエステル交換反応して得られたもの

(*2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(*4) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

【0114】

【表6】

			実施例	比較例
			10	7
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500
	モンモリロナイト		150	150
	A1120		10	10
	EG			1500
工程 (B)	PET	g/時間	2500	2500
	粘土分散体の 添加速度		1600	1600
工程(C)			固相重合	
灰分率		wt%	5.3	5.4
平均層厚		Å	360	370
最大層厚		Å	1050	1050
分散粒子数		$\text{wt}\% \cdot 100 \mu^2$	43	44
アスペクト比			52	50
製造時間	工程(A)	hr	0.83	10.15
	工程(B)		2.40	1.55
	工程(C)		1.50	13.00
	合計		4.73	24.70
曲げ強度		MPa	100	103
曲げ弾性率		MPa	4870	4850
HDT		°C	193	193
反り		mm	<0.1	<0.1
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.08	0.08

(*1)重合性ポリマー : ビスヒドロキシエチルテレフタレート

【0115】

【表 7】

		比較例	
		8	9
		PET	PBT
		5.3	5.4
平均層厚	Å	未測定	
最大層厚	Å		
分散粒子数	$\text{wt}\% \cdot 100 \mu^2$		
アスペクト比			
曲げ強度	MPa	2970	2610
曲げ弾性率	MPa	104	85
HDT	°C	140	160
反り	mm	成形不可	10.9
表面外観(中心線粗さ)	μm	0.02	0.02

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的特性、荷重たわみ温度、表明外観、寸法安定性に優れるポリエステル樹脂組成物を短時間で製造する方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、

(A) 水を含有する分散媒中で膨潤性ケイ酸塩とシラン系化合物を混合することによってシラン粘土複合体-水分散体を調製し、ここで、上記シラン系化合物が下記一般式(1)



(式中、nは0～3の整数、Yは置換基を有していても良い炭素数1～25の炭化水素基、Xは加水分解性基または水酸基であり、nまたは4-nが2以上である場合、n個のYまたは4-n個のXはそれぞれ同種でも異種でも良い)で表される事の特徴とする工程、

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂及び／又は熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体-水分散体を混合する工程、を包含するポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人
【識別番号】 000000941
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)